Also published as:

US5844053 (A)

JP3855074 (B2)

EP0761722 (A1)

EP0761722 (A4)

WO9628496 (A1)

Organo-polysiloxane derivative

Publication number: TVV505673 (B)

Publication date:

2002-10-11

Inventor(s):

NISHIDA HIROFUMI [JP]

Applicant(s):

NAGASE CIBA LTD [JP]

Classification:
- international:

C08G18/10; C08G18/61; C08L63/00; C08L83/04; C08G18/00;

C08L63/00; C08L83/00; (IPC1-7): B01F17/54; C08G77/04;

C08L63/00

more >>

- European:

C08G18/10; C08G18/10; C08G18/61; C08L63/00; C08L83/04

Application number: TW19960111444 19960917 Priority number(s): JP19950081678 19950314

Abstract of TW 505673 (B)

This invention provides an organo-polysiloxane derivative useful as a dispersing agent for homogeneously dispersing a silicone gel in a curable resin such as an epoxy resin. The organo-polysiloxane derivative is prepared by a first reaction step for reacting an organo-polysiloxane compound A having an active hydrogen group in both terminals and having from 5 to 70 siloxane bonds with a bifunctional organic compound B having two functional groups reactive with active hydrogen; and a second reaction step for reacting a reaction mixture from the first reaction step with a mixture of a bifunctional organic compound C having two active hydrogens with a bifunctional organic compound D having two functional groups reactive with active hydrogen.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

			E _{ra}
			**

中華民國專利公報 [19] [12]

[11]公告編號: 505673

[44]中華民國 91年 (2002) 10月11日

發明

全 4 頁

[51] Int.Cl ⁰⁷: C08G77/04

B01F17/54 C08L63/00

[54]名 稱: 有機基聚矽氧烷衍生物

[21]申請案號: 085111444

[22]申請日期:中華民國 85年 (1996) 09月 17日

[72]發明人:

西田裕文

日本

[71]申請人:

長瀨千葉股份有限公司

日本

[74]代 理 人 : 林志剛 先生

1

[57]申請專利範圍:

1.一種有機基聚矽氧烷衍生物,其特徵 為分子中具有下列一般式(1)所示之 構造,

$$--\left(B-A-B-(C-D)_{n}-C\right)$$

[前記一般式中,

A為兩末端具有含活性氫之基Z,且 為下記一般式所示有機基矽氧烷化 合物之殘基,

$$z-q = \begin{cases} x & x \\ \vdots & 0 \end{cases} = \begin{cases} x & x \\ \vdots & 0 \end{cases} = \begin{cases} x & 0 \end{cases} = z$$

(式中,Q為含有或不含有氫、氮或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環基,Z為羥基、羧基、巯基、胺基及醯胺基中所選出之含活性氫之基,X及Y各自為氫、烴基或鹵化烴

基, t為5~90之整數),

B為具有2個可與活性氫反應之官能 基 L , 且為下記一般式所示二官能 性有機基化合物之殘基,

 $L-R^4-L$

(式中, L 為環氧基、異氰酸酯基、 羧基、酯基、羥基或鹵素, R⁴為2價 脂肪族基、芳香族基或雜環)

C為具有2個活性氫含有基Z,且為 下記一般式所示二官能性有機基化 合物之殘基,

 $Z-R^5-Z$

(式中, Z為羥基或胺基, R⁵為2價 脂肪族基、芳香族基或雜環)

15. D為具有2個可與活性氫反應之官能基 L ,且為下記一般式所示二官能性有機基化合物之殘基,

L-R⁴-L

(式中,L為環氧基、異氰酸酯基、 羧基、酯基、羥基或鹵素,R⁴為2價

20.

10.

15.

20.

25.

30.

3

脂肪族基、芳香族基或雜環)

- n 為 1 ~ 20 之整數,
- p 為 1 ~ 20 之整數)。
- 2.如申請專利範圍第1項之衍生物,其 中,一般式(1)中,B與D為相同內 容。
- 3.一種有機基聚矽氧烷衍生物,其特徵 為分子中具有下列一般式(2)所示之 構造,

$$\frac{-\left(B-A-B-\left(C-B\right)_{a}-C\right)}{p}$$

[前記一般式中,

A為兩末端具有含活性氫之基Z,且 為下記一般式所示有機基矽氧烷化 合物之殘基,

$$z - Q = \begin{cases} x & x \\ s & i - Q \end{cases} - z$$

(式中,Q為含有或不含有氫、氮或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環基,Z為羥基、羧基、頸基、胺基及醯胺基中所選出之含活性氫之基,X及Y各自為氫、烴基或鹵化烴基,t為5~90之整數),

B為下記一般式

-сн,сн (он) сн, -

∟осн,сн (он) сн,-

(式中, Ar¹ 為 2 價芳香族基, m 為 1 或 2)

所示之二官能性芳香族環氧化合物 殘基,

C為下記一般式

-O-Ar2-O-

(式中, Ar²為2價芳香族基,)

所示二價苯酚化合物之殘基,

4

 $n \ge 1 \sim 20$ 之整數, p $\ge 1 \sim 20$ 之整數]。

- 4.一種有機基聚矽氧烷衍生物的製造方法,其特徵為於製造分子中具有下去,其特徵為於製造分子中具有下列一般式(1)所示構造之有機基聚矽氧烷衍生物的製造方法中,包含將該有機基聚矽氧烷化合物 A'與二官能性有機基化合物 B'反應步驟,及將此第1反應步驟所得到之生成物與,該二官能性有機基化合物 C'與該二官能性有機基化合物 D'之混合物反應之第2步驟所構成;一般式(1)
 - B-Y-B- (C-D) "-C }

[前記一般式中,

A 為兩末端具有含活性氫之基Z,且 為下記一般式所示有機基矽氧烷化 合物 A'之殘基,

$$z-q = \left\{ \begin{array}{c} x & x \\ | & | \\ si-q \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} x \\ | & | \\ si-q \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} x \\ | & | \\ y \end{array} \right\}$$

- (式中,Q為含有或不含有氫、氮或 硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環 基,Z為羥基、羧基、巯基、胺基 及醯胺基中所選出之合活性氫之 基,X及Y各自為氫、烴基或鹵化烴 基,t為5~90之整數),
 - B 為具有2個可與活性氫反應之官能基 L , 且為下記一般式所示二官能性有機基化合物 B' 之殘基, L-R⁴-L
- 35. (式中, L 為環氧基、異氰酸酯基、 羧基、酯基、羥基或鹵素, R⁴為2價 脂肪族基、芳香族基或雜環)

C為具有2個活性氫含有基Z,且為 下記一般式所示二官能性有機基化 合物 C 之殘基,

40.

6

 $Z-R^{5}-Z$

(式中, Z為羥基或胺基, R⁵為2價 脂肪族基、芳香族基或雜環)

D為具有2個可與活性氫反應之官能基 L , 且為下記一般式所示二官能性有機基化合物 D' 之殘基, L-R⁴-L

(式中,L為環氧基、異氰酸酯基、 羧基、酯基、羥基或鹵素,R⁴為2價 脂肪族基、芳香族基或雜環)

n 為 1 ~ 20 之整數,

p為1~20之整數]。

- 5.如申請專利範圍第4項之製造方法, 其中,一般式(1)中,B與D為相同 內容。
- 6.一種有機基聚矽氧烷衍生物的製造方法,其特徵為於製造分子中具有下列一般式(2)所示構造之有機基聚矽氧烷衍生物的製造方法中,包含將該有機基聚矽氧烷化合物 A'與二官能性有機基化合物B'反應之第1反應步驟,及將此第1反應步驟所得到之生成物與,該二官能性有機基化合物 C'之混合物反應之第2步驟所構成;一般式(2),

$$\frac{-\left(B-A-B-(C-B),-C\right)}{2}$$

[前記一般式中,

A 為兩末端具有含活性氫之基Z,且 為下記一般式所示有機基矽氧烷化 合物 A' 之殘基,

$$z-Q = \begin{cases} x & x \\ 1 & 0 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{cases}$$

(式中, Q 為含有或不含有氫、氮或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環

基, Z 為羥基、羧基、巯基、胺基 及醯胺基中所選出之含活性氫之 基, X及Y各自為氫、烴基或鹵化烴 基, t為5~90之整數),

5. B 為下記一般式

- (OY',OCH'CH (OH) CH'] *1-OY', -

10. Сон, сн (он) сн.-

(式中, Ar'為2價芳香族基, m為1 或 2)

所示之二官能性芳香族環氧化合物

15. B' 殘基,

C為下記一般式

-O-Ar2-O-

(式中, Ar²為2價芳香族基,) 所示二價苯酚化合物 C 之殘基,

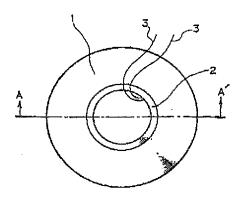
- 20. n為1~20之整數,
 - p為1~20之整數]。
 - 7.一種使聚的氧烷凝膠分散於硬化性樹脂組成物中的分散劑,其特徵為,由申請專利範圍第1項至3項中任一項之有機基聚矽氧烷衍生物所構成。
 - 8.一種硬化性樹脂組成物,其特徵為, 含有申請專利範圍第1項至3項中任 一項之有機基聚矽氧烷衍生物及聚 矽氧烷凝膠。
 - 9.一種環氧樹脂組成物,其特徵為,含 有申請專利範圍第1項至3項中任一 項之有機基聚砂氧烷衍生物及聚矽 氧烷凝膠。
- 35. 圖式簡單說明:

圖1為,以鋼環法測量硬化物之 內部應力時試料的平面圖。

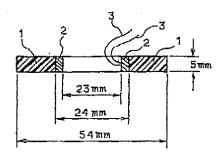
圖2為,圖1之A-A'剖面圖。

25.

30.



第1圖



第2圖

申請日期 月 17 · 85 號 案 85111444 類

C4

505673

(以上各欄由本局填註)									
發明專利說明書新型專利說明書									
一發明一名稱	中文	有機基聚矽氧烷衍生物							
基型	英文								
	姓名	(1) 西田裕文							
二、發明人	國籍	(1) 日本(1) 日本國兵庫縣龍野市龍野町中井二三六 長瀬 チパ株式会社龍野工場内							
72-41-1	住、居所								
	姓 名 (名稱)	(1) 長瀬千葉股份有限公司 長瀬チパ株式会社							
	國 籍	(1) 日本							
三、申請人	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市西區新町一丁目一番一七 號							
	代表人姓 名	(1) 長瀬洋							

_
請
先閲
讀背
面
之
注
意事
争
坄
再
填
寫
本
頁
各
楜

承辦人代碼:大類:IPC分類:

A6 B6

未	安	ø.	向	
ℯ	乑	$\overline{}$	PJ	

國(地區) 申請專利,申請日期:

案號:

,□有 □無主張優先權

日本

1995 年 3 月 14 日 7-81678

回無主張優先權

有關微生物已寄存於:

,寄存日期:

, 寄存號碼:

以及

有機基聚矽氧烷衍生物

本發明係有關一種能使聚矽氧烷凝膠均匀分散於環氧 樹脂等硬化樹脂中之分散劑的有機基聚矽氧烷衍生物。 此有機基聚矽氧烷衍生物之製造方法係由 有活性氫基之由 5 $0 \sim 7$ 0 矽氧烷鍵結的有機基聚矽氧烷 化合物A與 , 具有2個與活性氫反應所得之官能基的

反應步驟所得反應生成物與,含有2個活性氫基之官能性 有機化合物 C 及具有 2 個與活性氫反應所得之官能基的二 官能性有機化合物D之混合物反應而製得。

能性有機化合物B反應之第1反應步驟

英文發明摘要(發明之名稱:

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明説明(1)

本發明係有關有機基聚矽氧烷衍生物及其製法,使聚矽氧烷凝膠分散於硬化性樹脂中之分散劑,及含此分散劑與聚矽氧烷凝膠的硬化性樹脂組成物。

環氧樹脂因具有優良熱的、機械的、電氣的特性,因此,目前被廣泛地運用爲粘著劑、塗料、電氣・電子部品絕緣材料、電氣、電子部品密封材料等。

但,硬化此環氧樹脂製得硬化物時,會因所產生的內部應力問題,而造成種種不宜之處。例如,使用環氧樹脂密封電子部品時,會因環氧樹脂硬化物之內部應力,而使密封中的電氣。電子部品產生故障或破損等缺點。

而爲了降低環氧樹脂硬化物之內部應力,曾有添加聚砂氧烷凝膠之提案(特開昭61-185527號)。

但,此聚砂氧烷凝膠與環氧樹脂之混合性差,故,產生不易均匀分散於環氧樹脂中之問題。

又,一般硬化性樹脂,不限於前述之環氧樹脂,其硬化物會產生內部應力。雖然環氧樹脂以外之硬化性樹脂也能以添加聚矽氧烷凝膠之方式降低其內部應力。但,對環氧樹脂以外之硬化性樹脂,也有聚矽氧烷凝膠不易均匀分散之問題。

因此,本發明之目的爲,提供

(1)一種可使硬化性樹脂中聚砂氧烷凝膠均匀分散之分散劑的有機基聚砂氧烷衍生物及其製造方法。

(2)一種可使硬化性樹脂中聚矽氧烷凝膠均匀分散之聚矽氧烷凝膠用分散劑。

五、發明説明(2)

(3)一種含有聚矽氧烷凝膠及聚矽氧烷凝膠用分散劑之硬化性樹脂組成物。

至於本發明之其他目的,則可由下文中得知並理解。

本發明者爲了解決上述問題,經種種研究、討論後進而完成本發明。

即,本發明係提供以下之發明。

(1)一種有機基聚矽氧烷衍生物,其特徵爲,分子中具有下列一般式(1)所示構造。

(2)一種有機基聚矽氧烷衍生物之製造方法,其特徵為,分子中具有下列一般式(1)所示構造之有機基聚矽氧烷化生物的製造方法係由,兩末端具有含活性氫基的由5~70個矽氧烷鍵結之有機基聚矽氧烷化合物A與,具有2個與活性氫反應所得之官能基的二官能性有機化合物B反應之第1反應多點,以及,將第1反應步驟所得之反應生成物與,具有2個含活性氫基之二官能性有機化合物C及具有2個與活性氫反應所得之官能基的二官能性有機化合物D之混合物反應而製得。

(3)一種能使聚矽氧烷凝膠分散於硬化樹脂中的分 散劑,其特徵爲,由分子中具有下列一般式(1)所示構 造之有機基聚矽氧烷衍生物所形成。

(4)一種硬化性樹脂組成物,其特徵爲,含有聚矽氧烷凝膠及分子中具有下列一般式(1)所示構造之有機基聚矽氧烷衍生物。

(1)

一般式(1)

$$+B-A-B-(C-D)_{n}-C\rightarrow_{p}$$

其中, A 爲上述之有機基聚矽氧烷化合物 A , B 爲 , 上述 之二官能性有機化合物 B , C 爲 , 上述之二官能性有機化 合物 C , D 爲 , 上述之二官能性有機化合物 D 。 又 , n 爲 1 ~ 2 0 之數 , 又以 1 ~ 1 4 爲佳 , p 爲 1 ~ 2 0 之數 , 又以 1 ~ 1 7 爲佳。

另外,上述之二官能性有機化合物 B,二官能性有機化合物 D可相同。此時,一般式(1)可改寫爲一般式(2)。

$$+ B - A - B - (C - B)_{n} - C +_{p} \qquad (2)$$

因此,本發明之具有一般式(1)所示構造的有機基 聚矽氧烷衍生物係由下列反應式所示2部分之反應步驟所 製成的。

(第1反應步驟)

$$A + 2 B \rightarrow B - A - B \tag{3}$$

(第2反應步驟)

五、發明説明(4)

$$P (B - A - B) +_{n} (C + D)$$

$$\rightarrow +_{B} - A - B - (C - D)_{n} - C \rightarrow_{p}$$

$$(4)$$

又, 其中的A, B, C, D, n, p同上述。

本發明所使用的反應原料有機基聚砂氧烷化合物 A 之兩末端所鍵結的含活性氫基可爲, 羥基(一〇H)、羧基(一C〇H)、羰基(一C〇NH2)等。
NHR(R:取代基)〕、醯胺基(一C〇NH2)等。
而這些含活性氫基可藉由連結基鍵結矽原子。此連結基可爲, 2 價之脂肪族基、芳香族基或雜環基。又, 脂肪族基之碳鏈上可含有氧、氮、硫等雜原子。

此2價脂肪族基則包含鏈狀或環狀之烯烴基,而鏈狀烯烴基係指碳數1~20的烯丙基,例如,甲烯、乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯、十二烯、十六烯、十八烯等。

環狀烯烴(環烯烴)基之例子有,環丙烯、環丁烯、 戊烯、環己烯、環己炔等。又,這些鏈狀或環狀烯烴基可 含有2重鍵結。另外,2價脂肪族基也包含式

- (RO) s- (式中的R為乙烯、丙烯、丁烯等低級烯 烴基, s 為 1 ~ 2 0 之數,又以 2 ~ 1 0 為佳)所示之經基烯烴基或聚羥基烯烴基。

2 價芳香族基之例子有,苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、甲氧基苯、甲氧基二苯基、氰基苯、硝基苯、枯烯、雙苯基甲烷、雙苯基丙烷、聯苯、萘、菲等芳香族化合物所

衍生出來之物質。又,二價雜環基之例子有,呋喃,四氫 呋喃、吡咯、噻吩、苯並呋喃、咔唑、吡啶、哌啶、吡喃 、喹啉,或由它們的環上取代體所衍生出來之物質。

至於上述聚矽氧烷之鍵結可用下列一般式(5)表示之。

$$\begin{array}{c|cccc}
X & X & X \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
S & i & -O \xrightarrow{t-1} S & i & (O) \xrightarrow{f} \\
Y & Y & Y
\end{array}$$
(5)

其中, X 及 Y 爲 煙 基 或 鹵 化 煙 基 , 或 其 中 之 一 爲 氫 即 可 , t 爲 5 ~ 9 0 之 數 , 又 以 2 0 ~ 5 0 爲 佳 , 最 好 係 3 5 ~ 4 0 。 f 爲 0 或 1 , 又 , 通 常 爲 0 。

而此烴基之例子有,甲基、乙基、丙基、丁基、己基 等碳數 1 ~ 6 的低級烷基,或苯基、甲苯基等芳基,或乙 烯基、烯丙基、丙烯基等低級鏈烯基,或苄基、苯乙基等 芳烷基、或環戊基、環己基等環烷基等。鹵化烴基之例子 有,四氟乙基、全氟乙烯基、三氯苯基、三氟甲基苯基等

又,上述一般式(5)中的X及Y較好爲甲基或苯基。 t 較好如上述規定之範圍,若過多時,會損害作爲分散劑使用時的有機基聚矽氧烷衍生物之作業性,又,太少時,會損害硬化性樹脂中的聚矽氧烷凝膠之分散性,因此, t 較好爲5~90之數。

經濟部中央標式

五、發明説明(6)

此, 有機基聚矽氧烷化合物的具體例如下:

其中,R¹為甲基或苯基,Z為一OH、一COOH、
-NH₂或-SH,R²為低級烯烃基, t 為 5 ~ 9 0 之數
,又以 2 0 ~ 5 0 較佳,最好為 3 5 ~ 4 0。

$$Z - R^{2} - (S i O)_{1-1} - S i - R^{2} - Z$$

$$R^{1} \qquad \qquad (7)$$

$$R^{2} \qquad \qquad (7)$$

其中, Z 爲 - C O O H 、 - N H 2 或 - S H , R ¹ 、 R ² 及 t 同上述。

$$Z - (R^{3}O)_{q} - (S^{i}O)_{t-1} - S^{i}O + (OR^{3})_{q} - Z$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

其中, Z 爲 - C O O H 、 - N H 2 或 - S H , R 3 爲 Z 烯 基 、 丙烯 基 , q 爲 1 ~ 2 0 之 數 , Z 以 2 ~ 1 0 爲 佳 , R 1 及 t 同上 述 。

目前市售的上述兩末端具有含活性氫基之有機基聚矽

```
五、發明説明(7)
 氧 烷 化 合 物 的 例 子 有 , 東 連 · 塔 林 克 · 聚 砂 氧 烷 ( 股 )
 的「BY16-853」
                   (兩末端具胺基,胺基當量:
          「 B Y 1 6 - 8 5 3 B 」 ( 兩 末 端 具 胺 基 、 胺
                 ^{\mathsf{F}} B Y 1 6 - 7
                             5 2 .
                                  (兩末端具
        2 2 0 0 )
 經苯基, OH當量:1574)
                           B Y 1 6 - 1 5 0 B
  (兩末端具羥苯基,OH當量:4500)、「BY
           ( 兩末端具羥苯基, 0 H 當量: 1 0 0
                                       0 \ 0
   1 5 0 C 1
                5 O 」
                     (兩末端具羧基,羧基當量:
        , 或 東 芝 聚 矽 氧 烷 ( 股 ) 製 的 「 T S L 9 3 4 6
   0 0
   ( 兩末端具胺基、胺基當量: 250)
                (兩末端具胺基,胺基當量: 400
    S L 9
         3 8 6 .
    「TSL
           9836」(兩末端具巯基、SH當量:
          「 T S L 9 8 4 6 」 ( 兩 末 端 具 巰 基 、 S H 當
               TSL9886」(兩末端具巰基、
      9
                , 或信越聚矽氧烷(股)製的「X-
  S H 當量: 4 4 0 )
         1 A S 」 ( 兩 末 端 具 胺 基 , 胺 基 當 量 :
   2 - 16
   、「 X - 2 2 - 1 6 1 A 」 ( 兩 末 端 具 胺 基 , 胺 基 當 量
                   - 1 6 1 B 」 ( 兩 末 端 具 胺 基 ,
             X -
                2
                  2
                  1 5 0 0 )
 胺基當量:
  端具胺基,胺基當量:
                  2 3 0 0 )
                          20) \cdot [X-2]
     (兩末端具羧基、羧基當量
                         : 9
           ( 兩 末 端 具 羧 基 , 羧 基 當 量 : 2 3
   162C<sub>1</sub>
            1678」(兩末端具巯基,
                                 S H 當量:
  ^{\mathsf{F}} X - 2 2 ^{\mathsf{F}}
```

[X - 22 - 165B]

(兩末端具羥苯基

五、發明説明(8)

- , O H 當量: 2 0 0 0) , 或日本優尼卡(股)製的「F
- 2 0 4 5 1 」 (兩末端具胺基,胺基當量: 1 0 0 0

「 F - 2 0 4 - 5 2 」 (兩末端具胺基, 胺基當量:

3700)等。

而具有 2 個與活性氫反應所得之官能基的二官能性有機化合物 B 則包含脂肪族化合物、芳香族化合物及雜環化合物。又,二官能性有機化合物 B 可用下列一般式表示之

L - R - L

(9)

其中, R 4 為二價有機基, L 為, 與活性氫反應所得之官能基。又, R 4 可含有烷氧基、烷氧基羧基、醯基、硝基、氰基、鹵素等活性氫基及各種取代基。

而此二價有機基 R ⁴包含二價脂肪族基、二價芳香族基及二價雜環基。

此二價脂肪族基則包含鏈狀或環狀烯烴基。其中,鏈狀烯烴基爲,碳數 1 ~ 2 0 ,又以 1 ~ 1 0 爲佳的烯烴。環狀烯烴(環烯烴)基之例子有,環丙烯、環丁烯、環戊烯、環已烯、環己炔等。又,這些鏈狀或環狀烯烴基可含有 2 重鍵結。另外,二價脂肪族基之碳鏈中也可含有氧、氮、硫等雜原子。

此二價芳香族基之例子有,下列式所示的由各種芳香族化合物衍生出來之物。

五、發明説明(9)

(i) - A r -

其中,Ar爲,苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、甲氧基苯、甲氧基二苯、氰基苯、硝基苯、枯烯、雙苯基甲烷、雙苯基丙烷、雙苯基、茶、菲等芳香族化合物所衍生出來之二價芳香族基。

(i i) - R - A r - R -

其中, Ar爲二價芳香族基, R爲低級烯烴基。

(i i i) - RO - Ar - OR -

其中, Ar爲二價芳香族基, R爲低級烯烴基。

(i v) - C H₂- (O A r O C H₂O H C H₂) _{m-1}
- O A r O C H₂-

其中, Ar爲二價芳香族基, m爲1或2之整數。

此二價雜環基之例子有, 呋喃、四氫化呋喃、吡咯、 噻吩、苯并呋喃、咔唑、吡啶、哌啶、吡喃、喹啉, 或由它們的環上取代體衍生出來之物。

又,一般式(9)之官能基L的例子有,環氧基、異 氰酸酯基(-NCO)、羧基、酯基、羥基、鹵素等。

此二官能性有機化合物B之具體例子如下。

(i)

五、發明説明(10)

其中, R 爲二價芳香族基、二價脂肪族基或二價雜環基, m 爲 1 或 2 之整數。

(I I) O C N - R 4 - N C O

其中, R 4 篇 二 價 芳 香 族 基、二 價 脂 肪 族 基 或 二 價 雜 環 基

(i i i) H O O C - R - C O O H

其中, R 4爲二價芳香族基、二價脂肪族基或二價雜環基

0

 \parallel

(i v) R - O - C - O - R

其中, R 爲, 苯基、甲苯基等芳香族基或甲基、乙基等低級烷基。

(v) R O O C - R 4 - C O O R

其中, R 4 篇二價芳香族基、二價脂肪族基或二價雜環基, R 爲低級烷基。

至於具有 2 個含活性氫基之二官能性有機化合物 C 則包含脂肪族化合物、芳香族化合物及環雜化合物。又,此化合物 C 可用下列一般式表示之。

 $H - R^{5} - H$ (10)

其中, R 5 爲 二 價 有 機 基 , H 爲 , 含 於 具 有 活 性 氫 基 中 的 活 性 氫 。 R 5 之 具 體 例 子 如 上 述 R 4 所 列 舉 者 。

五、發明説明(11)

又,具有 2 個與活性氫反應所得之官能基的二官能性有機化合物 D 包含脂肪族化合物、芳香族化合物及雜環化合物。其具體例子如上述二官能性有機化合物 B 所列舉者。

本發明較好之有機基聚矽氧烷衍生物可爲,以兩末端 具有活性氫基的由 5 ~ 9 0 個砂氧烷鍵結(SiO)之有 機基聚矽氧烷化合物 A,二官能性芳香族環氧化合物 B及 二價苯酚化合物 C 爲反應原料而製成者。又,所使用的有 機基聚矽氧烷化合物 A 可爲上述一般式(6)、(7)或 (8)所示之物。

所使用的二官能性芳香族環氧化合物 B 可爲下列一般 式所示之物。

$$CH_2-CHCH_2-[OAr^{1}OCH_2CHOHCH_2]_{m-1} -OAr^{1}OCH_2CH-CH_2$$
 (11)

(其中, A r ¹ 爲 二 價 芳 香 族 基 , m 爲 1 或 2 之 整 數) 所 使 用 的 二 價 苯 酚 化 合 物 可 爲 下 列 一 般 式 所 示 之 物 。

 $H O - A r^2 - O H$ (12)

(其中, Ar²爲二價芳香族基)

又,代表二官能性芳香族環氧化合物 B 之一般式(

五、發明説明(12)

1 1)的 A r 1 雖爲 2 價芳香族基,但, X 以雙(苯基) P 烷、雙(苯基)乙烷、萘、聯苯、四溴 聯苯等多環芳香族化合物所衍生出來的 2 價芳香族基特別好。本發明所使用的二官能性芳香族環氧化合物 B 較好爲二價苯酚之二縮水甘油醚,其具體例子有,雙(4 - 經基) P 烷二縮水甘油醚、雙(4 - 經基) 甲烷二縮水甘油醚、雙(4 - 經本基)甲烷二縮水甘油醚、雙(4 - 經基一3,5 - 二甲基苯基)甲烷二縮水甘油醚、雙(4 - 經基一3,5 - 二甲基苯基)甲烷二缩水甘油醚、雙(4 - 經基一3, - 甲基苯基)甲烷二缩水甘油醚、雙(4 - 經基一3, - 甲基苯基) P 烷二缩水甘油醚、雙(4 - 經基一3, - 甲基苯基) P 烷二缩水甘油醚、 雙(4 - 經基一3, - 甲基苯基) P 烷二缩水甘油醚、 雙(4 - 經基, - 2, 6 - 萘二醇二缩水甘油醚、 四溴雙苯撐二醇二缩水甘油醚等。

又,代表苯酚化合物之上述一般式(12)中的Ar²雖爲二價芳香族基。但,以同上述Ar¹所列舉的由多環芳香族化合物所衍生出來的二價個芳香族基爲佳。而本發明所使用的二價苯酚化合物之具體例子有,雙(4-經苯基)丙烷、雙(4-經苯基)甲烷、雙(4-經苯基)甲烷、雙(4-經苯基)甲烷、雙(4-經基基)甲烷、雙(4-經基基)甲烷、雙(4-經基基)甲烷、雙(4-經基基)甲烷、雙(4-經基基)甲烷、雙(4-經基基)丙烷、雙(4-經苯基)丙烷、雙(4-經苯基)丙烷、雙(4-經苯基)丙烷、雙(4-經苯基)丙烷、雙(4-經苯基)

使用上述反應原料製造有機基聚矽氧烷衍生物之方式爲,首先於第1反應步驟中,兩末端具有與環氧基反應所

五、發明説明(13)

得之合活性氫基的由 5 ~ 7 0 個 矽 氧烷 鍵 結 之 有 機 基 聚 矽 氧烷 化 合物 A (以下 簡稱 爲 化 合物 A)及二官能性 芳香族 環氧化合物 B (以下 簡稱 爲 化 合物 B)反應。若以一般式 (6)所示之化合物 A (其中的 Z = - O H)爲例,則此 反應之反應式如下。

HO
$$\longrightarrow$$
 $R^2 - \begin{pmatrix} R^1 \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\ | & | \\$

$$\rightarrow B' - O - \bigcirc R^2 - (S_{iO})_{i-1} - S_{i-R^2} - \bigcirc - B'$$

其中, R¹, R², A r¹, m 及 t 同上述, B ´ 則爲下列式。

五、發明説明(14)

(14)

接著於第 1 反應步驟結束後將化合物 C 及化合物 B 之混合物加入所得之反應生成物中以進行反應。此反應以下列式表示之。

五、發明説明(15)

+ HQ-Ar2-OH

$$+CH2-CHCH2O-(OAr1OCH2CHCH2)m-1$$
OH
(15)

$$\longrightarrow \qquad -\left(B-A-B-\left(C-B\right) _{\overline{n}}C \rightarrow \overline{p}\right)$$

其中,R¹,R²,Ar¹,Ar²,B²,m及t同上述,A,B,C則以下列式表示之。又,n爲1~14之數, 又以8~12爲佳,p爲1~17之數,又以2~5爲佳

A:
$$-0 - \bigcirc - R^2 - (S_{i} O)_{t-1} - S_{i} - R^2 - \bigcirc - O - (16)$$

B:
$$-CH_2-CHCH_2O-[OAr^1OCH_2CHCH_2]_{m-1}$$

OH OH OH

$$C: -O-Ar^2-O-$$
 (18)

五、發明説明(16)

又,上述反應可於解媒存在或不存在之情形下進行。此時的觸媒可爲,除了能特別促進醇性羥基及環氧基反應之觸媒以外的任何一種,又以上述第1反應步驟中所列舉者爲佳。若第1反應步驟使用了觸媒,則第2反應步驟就無需特別添加觸媒。而反應溫度爲,能使反應混合物呈現液體狀態之溫度即可,通常爲130~170℃,又以140~150℃爲佳,並且,能於進行反應的同時升溫較好。又,反應可於常壓、減壓或加壓下進行,但,以於減壓或氮流通下進行爲佳。

本發明之有機基聚矽氧烷衍生物的末端構造爲,鍵結化合物B或化合物C之構造(即,上述的B´或一〇一Ar²-OH),至於鍵結何者則決定於上述混合物中的化合物B及化合物C比率,即,比率多的一方鍵結於末端。本發明又以得到末端鍵結化合物C的兩末端具有苯酚性類基之有機基聚矽氧烷衍生物爲佳。

又,本發明另一較好之有機基聚矽氧烷衍生物爲,以兩末端具有活性氫基的由 5 ~ 9 0 個矽氧烷鍵結(SiO)之有機基聚矽氧烷化合物 A、二異氰酸酯化合物 B及乙二醇化合物 C 爲反應原料而製成者。

所使用的有機基聚矽氧烷化合物 A 可爲上述一般式(6)、(7)、(8)所示之物。

所使用的二異氰酸酯化合物 B 可為下列一般式所示之物。

五、發明説明(17)

O C N - R - N C O

(19)

(其中, R 6爲二價芳香族基或二價脂肪族基)

所 使 用 的 乙 二 醇 化 合 物 C 可 爲 下 列 一 般 式 所 示 之 物 。

 $H O - R^{7} - O H$ (20)

(其中, R⁷爲二價脂肪族基)

又 , 上 述 二 異 氰 酸 酯 化 合 物 則 包 含 芳 香 族 二 異 氰 酸 酯 化合物及脂肪族二異氰酸酯化合物。其具體例子有,苯撐 二異氰酸酯、甲代苯撐二異氰酸酯、4,4~-二苯基偏 二異氰酸酯、蒸二異氰酸酯、六甲烯二異氰酸酯等。

上述乙二醇化合物 C 之例子有,乙二醇、丙二醇、丁 二 醇 、 六 甲 二 醇 、 聚 乙 二 醇 、 聚 丙 二 醇 、 聚 四 甲 二 醇 等 。

使用上述反應原料製造本發明之有機基聚砂氧烷衍生 物的方式爲,首先於第1反應步驟中,使有機基聚砂氧烷 化合物A及二異氰酸酯化合物B反應。若以上述一般式(6) 所示之化合物 A (其中的 Z = - O H) 爲例, 則此反 應之反應式如下。

$$HO \longrightarrow \mathbb{R}^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - \mathbb{R}^{2} \longrightarrow OH$$

$$\mathbb{R}^{1} \qquad \mathbb{R}^{1}$$

(21)

五、發明説明(18)

$$\rightarrow B' - O - \bigcirc R^{2} - (S_{i} O)_{i-1} - S_{i} - R^{2} - \bigcirc O - B'$$

其中,R¹, R², R⁶, m及t同上述, B¹則以下列式示之。

$$O C N - R^{6} - N H C O - (2 2)$$

接著於第 1 反應步驟結束後將化合物 C 及化合物 B 之混合物加入所得的反應生成物中以進行反應。此時的反應以下列式示之。

$$B' - O - \bigcirc R^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - R^{2} - \bigcirc O - B'$$

$$+ HO - R^{7} - OH$$

$$+ OCN - R^{6} - NCO$$

$$\longrightarrow \qquad (C-B)_{\overline{n}} C \xrightarrow{p}$$

其中, R¹, R², R⁶, R⁷, B⁷, m及t同上述, A, B, C 則以下列式示之。又, n 爲 1 ~ 1 4 之數, 又以 8

五、發明説明(19)

~ 1 2 爲 佳 , p 爲 1 ~ 1 7 , 又以 2 ~ 5 爲 佳。

$$A : -O - \bigcirc R^{2} - (\begin{matrix} R^{1} \\ S & i & O \\ R^{1} \end{matrix})_{i-1} - \begin{matrix} R^{1} \\ S & i & -R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{1} & R^{1} \end{matrix})_{i-1} - \begin{matrix} R^{1} \\ S & i & -R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{1} & R^{1} \end{matrix})_{i-1} - \begin{matrix} R^{1} \\ S & i & -R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{1} & R^{1} & R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{1} & R^{1} & R^{2} - \bigcirc -O - \end{matrix})_{i-1} - \begin{matrix} R^{1} \\ S & i & -R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{1} & R^{1} & R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{1} & R^{2} & R^{2} - \bigcirc -O - \\ R^{2} & R^{2} & R^{2} - \bigcirc -O$$

$$B : - O C H N - R - N H C O - (25)$$

 $C : -O - R^7 - O -$ (26)

又,本發明另一較好的有機基聚矽氧烷衍生物爲,以兩末端具有活性氫基的由 5 ~ 9 0 個矽氧烷鍵結(SiO)之有機基聚矽氧烷化合物 A、二羧酸化合物 B及二胺基化合物 C 爲原料而製成者。

所使用的有機基聚矽氧烷化合物 A 可爲一般式(6)、(7)或(8)所示之物。

所使用的二羧酸化合物B可爲下列一般式所示之物。

$$M O C - R - C O M$$
 (27)

(其中, R ⁸ 爲二價芳香族基或二價脂肪族基, M 爲 O H 或 函素)

五、發明説明(20)

所使用的二胺基化合物C可爲下列一般式所示之物。

 $H_2N - R_9 - N H_2$

(28)

(其中, R°爲二價芳香族基或二價脂肪族基)

又,上述二羧酸化合物 B 之例子有, 對苯二甲酸、 茶二羧酸、 馬來酸、 琥珀酸、 肥酸、 癸二酸等。

上述二胺基化合物 C 之例子有, 苯撐二胺、甲代苯撐二胺、丁烯二胺、六甲烯二胺等。

使用上述反應原料製造本發明之有機基聚矽氧烷衍生物的方式爲,首先於第1反應步驟中,使有機基聚矽氧烷化合物A及二羧酸化合物B反應。若以上述一般式(6)所示之化合物A(其中的Z=-NH₂)爲例,則此反應之反應式如下。

$$H_{2}N \longrightarrow R^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - R^{2} \longrightarrow NH_{2}$$

$$+ MOC - R^{8} - COM$$

$$R^{1} \qquad R^{1} \qquad R^{1}$$

$$+ MOC - R^{8} - COM$$

$$R^{1} \qquad R^{1} \qquad$$

五、發明説明(21)

其中,R¹,R²,R⁸,M,m及t同上述,B則以下列式示之。

$$M O C - R ^{8} - C O - (3 0)$$

接著於第 1 反應步驟結束後,將化合物 C 及化合物 B 之混合物加入所得之反應生成物中以進行反應。此時的反應以下列式示之。

$$E' - NH \longrightarrow \mathbb{R}^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - \mathbb{R}^{2}$$

$$\longrightarrow \mathbb{R}^{1}$$

$$\longrightarrow \mathbb{R}^{1}$$

$$\mathbb{R}^{1}$$

$$\mathbb{R}^{1}$$

$$+ H_2N-R^9-NH_2$$

(31)

$$\rightarrow \quad -\left(B-A-B-(C-B)_{\overline{n}} C \right)_{\overline{p}}$$

其中, R¹, R², R⁸, R⁹, M, B['], m及t同上述, A, B, C則以下列式示之。又, n 爲 1 ~ 4 之數, 又以 8 ~ 1 2 爲 佳, p 爲 1 ~ 1 7 之數, 又以 2 ~ 5 爲 佳。

五、發明説明(22)

A:
$$-NH \longrightarrow R^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - R^{2} \longrightarrow NH - (32)$$
B:
$$-OC - R^{8} - CO - (33)$$
C:
$$-HN - R^{9} - NH - (34)$$

本發明另一較好之有機基聚矽氧烷衍生物爲,以兩末端具有活性氫基的由 5 ~ 9 0 個矽氧烷鍵結(SiO)之有機基聚矽氧烷化合物 A、碳酸二酯化合物 B及二羥基化合物 C 爲原料而製成者。

所使用的有機基聚矽氧烷化合物 A 可為上述一般式(6)、(7)或(8)所示之物。

所使用的碳酸二酯化合物B可爲下列一般式所示之物

(其中, R 10 爲脂肪族基或芳香族基)

所使用的二羥基化合物C可爲下列一般式所示之物。

五、發明説明(23)

 $H O - R^{11} - O H$

(36)

(其中, R 11 爲二價脂肪族基或二價芳香族基)

又,上述碳酸二酯化合物 B 之例子有,碳酸二甲基、碳酸二乙基、碳酸二苯基、碳酸二甲苯基等。

上述二羥基化合物 C 之例子有, 乙二醇、丙二醇、丁二醇、兒茶酚、雙苯酚 A 等。

使用上述反應原料製造本發明之有機基聚矽氧烷衍生物的方式爲,首先於第1反應步驟中,使有機基聚矽氧烷化合物A及碳酸二酯化合物B反應。若以一般式(6)所示之化合物A(其中的Z=OH)爲例,則此反應之反應式如下。

$$H \circ - \bigcirc \qquad R^{2} - (S \circ O) = - \begin{cases} R^{1} & R^{2} \\ S \circ O \\ R^{1} & R^{1} \end{cases} = - R^{2} - \bigcirc O H$$

$$\rightarrow B' - O - \bigcirc R^{2} - (\underset{R^{1}}{\overset{R^{1}}{\underset{|}{|}}} - \underset{R^{1}}{\overset{|}{\underset{|}{|}}} - \underset{R^{1}}{\overset{|}{\underset{|}{|}}} - R^{2} - \bigcirc - B',$$

(37)

其中, R1, R2, R10, m及 t 同上述, B 、則以下列式

五、發明説明(24)

示之。

接著於第 1 反應步驟結束後,將化合物 C 及化合物 B 之混合物加入所得之反應生成物中以進行反應。此時的反應以下列式示之。

其中,R¹,R²,R¹⁰,R¹¹,B¹,m及t同上述,A,B,C则以下列式示之。又,n爲1~14之數,又以8~12爲佳,p爲1~17之數,又以2~5爲佳。

A:
$$\begin{array}{c} R^{1} \\ -O - \bigcirc \\ R^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - R^{2} - \bigcirc \\ R^{1} \\ R^{1} \end{array}$$

$$(4 0)$$

五、發明説明(25)

· · O

II

B :

- 0 C O -

(41)

c :

 $- O - R^{11} - O -$

(42).

本發明另一較好的有機基聚矽氧烷衍生物爲,以兩末端具有活性氫基的由 5 ~ 9 0 個矽氧烷鍵結(SiO)之有機基聚矽氧烷化合物 A 及二羧酸二酯化合物 B、二羥基化合物 C 爲反應原料而製成者。

所使用的有機基聚矽氧烷化合物 A 可爲一般式(6)、(7)或(8)所示之物。

所使用的二羧酸二酯化合物 B 可為下列一般式所示之物。

R 13 O O C - R 12 - C O O R 13

(43)

(其中, R 12 爲 二 價 脂 肪 族 基 或 二 價 芳 香 族 基 , R 13 爲 低 級 烷 基)

所使用的二羥基化合物C可爲下列一般式所示之物。

 $H O - R^{14} - O H$

(44)

五、發明説明(26)

(其中, R 14爲二價脂肪族基或二價芳香族基)

又,上述二羧酸二酯化合物 B 之例子有,丙二酸二甲基、丙二酸二乙基、肥酸二甲基、癸二酸二甲基、對苯二甲酸二乙基等。

上述二羟基化合物 C 之例子有,乙二醇、丙二醇、丁二醇、兒茶酚、雙苯酚 A 等。

使用上述反應原料製造本發明之有機基聚矽氧烷衍生物的方式爲,首先於第1反應步驟中,使有機基聚矽氧烷化合物A及二羧酸二酯化合物B反應。若以一般式(6)之化合物A(其中的Z=-OH),爲例,則此反應之反應式如下。

(45)

$$\rightarrow B' - O - \bigcirc R^2 - (S i O)_{t-1} - S i - R^2 - \bigcirc O - B'$$

其中,R¹,R²,R¹²,R¹³,m及t同上述,B´則以下列式示之。

五、發明説明(27)

$$R^{13}OOC-R^{12}-CO-$$
 (46)

接著於第1反應步驟結束後,將化合物 C 及化合物 B 之混合物加入所得之反應生成物中以進行反應。此時的反應以下列式示之。

$$B' - O - \bigcirc R^{2} - (S i O)_{t-1} - S i - R^{2} \bigcirc O - B'$$

+ HO-R14-OH

(47)

+ R1500C-R12-COOR13

$$\rightarrow \frac{\left(B-A-B-(C-B)-C\right)_{p}}{\left(B-A-B-(C-B)-C\right)_{p}}$$

其中, R¹, R², R¹°, R¹³, R¹⁴, B¹, m及t同上述, A, B, C則以下列式示之。又, n 爲 1 ~ 1 4 之數, 又以 8 ~ 1 2 爲 佳, p 爲 1 ~ 1 7 之數,又以 2 ~ 5 爲 佳。

A:
$$-O - \bigcirc \longrightarrow \mathbb{R}^{2} - (\underset{\mathbb{R}^{1}}{\overset{\mathbb{R}^{1}}{\underset{||}{\downarrow}}} - \underset{||}{\overset{\mathbb{R}^{1}}{\underset{||}{\downarrow}}} - \underset{||}{\overset{\mathbb{R}^{1}}{\underset{||}{\downarrow}}} - \underset{||}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{1}}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{1}}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{1}}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{1}}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{2}}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{2}}{\overset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^{2}}{\overset{\mathbb{R}^{2}}{\underset{||}{\downarrow}}} - O - (\underset{\mathbb{R}^$$

五、發明説明(28)

 $B : - O C - R^{12} - C O -$

(49)

 $C : - O - R^{14} - O -$

(50)

因本發明的分子中具有一般式(1)所示構造之有機 基聚矽氧烷衍生物(以下簡單爲化合物S)係特徵爲,分子中含有長鏈之有機基聚矽氧烷鏈及長鏈之含芳香族環鏈 或長鏈之脂肪族鏈的化合物,因此,具有能作爲使聚矽氧 烷凝膠均匀分散於硬化性樹脂之分散劑的優良效果。

而能使聚矽氧烷凝膠及化合物 S 均匀分散於硬化性樹脂中的硬化性樹脂組成物之硬化物的內部應力,則因硬化物中均匀分散的聚矽氧烷凝膠之作用,而能成為極低之物

此聚矽氧烷凝膠可爲已知之物,其製造方法有,縮石反應方法及附加反應方法等,又,本發明之硬化性樹脂組成物中所使用的聚矽氧烷凝膠可爲任何一種方法所製成之物。

即,將聚矽氧烷凝膠可由,具有聚矽氧烷構造之物,例如,以 0 . 3 ~ 0 . 8 之比率的含乙烯基之有機基聚矽氧烷及 S i H基於存在鉑系化合物之情形下反應而得到的。至於聚矽氧烷凝膠之製造方法則記載於,例如特開昭5 4 - 4 8 7 2 0 號,特開昭 4 8 - 1 7 8 4 7 號、特公昭 4 5 - 9 4 7 6 號等各公報中。

又,就硬化性樹脂而言,聚矽氧烷凝膠之添加比率對

五、發明説明(29)

於硬化性樹脂 1 0 0 重量單位為 1 ~ 1 0 0 重量單位,又以 5 ~ 5 0 重量單位為佳。聚矽氧烷凝膠之粒徑為 1 m m 以下,又以 2 0 0 μ m 以下較好,最好為 2 ~ 0 . 5 μ m 之微粒子。而添加聚矽氧烷凝膠的方法有,將粒子狀之前述聚矽氧烷凝膠加入液狀硬化性樹脂中,並分散的方法,或將預先已均匀混合的聚矽氧烷凝膠及環氧樹脂等硬化性樹脂所形成之物加入硬化性樹脂中的方法,或於硬化性樹脂中進行聚矽氧烷凝膠之生成反應的方法等。至於硬化性樹脂中進行聚矽氧烷凝膠方形成的組成物,例如曾詳述於特開昭 6 1 - 1 8 5 5 2 7號公報。

此硬化性樹脂則包含熱硬化性樹脂及光硬化性樹脂。 這類硬化性樹脂之例子有,環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、 氰酸酯樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、苯酚樹脂、尿烷 樹脂、二烯丙基酞酸酯樹脂、BT樹脂(雙馬來酸酐縮亞 胺/三連氮樹脂)等。其中,電氣·電子領域上最常使用 者爲環氧樹脂。下面將詳述環氧樹脂。

所使用的環氧樹脂可爲,已知的任何一種分子中具有2個以上環氧基的常溫下爲液狀或固體狀之樹脂。這類環氧樹脂之例子有、雙苯酚 A 型環氧樹脂、雙苯酚 F 型環氧樹脂、雙苯酚 S 型環氧樹脂、 雙苯酚 S 型環氧樹脂、 性型環氧樹脂、 糖、 对 计油酯型 環氧樹脂、 指油 脏型 環氧樹脂、 整鄰 超 環氧樹脂、 溶絲 經 型 環氧樹脂、 溶粉 經 型 環氧樹脂、 溶粉 經 型 環氧樹脂、 产 整 聚 氧 樹脂、 甲酚酚醛清漆 型 環氧樹脂、 二 經 基 類 氧

五、發明説明(30)

樹脂、矽酮變性環氣樹脂等。

又,就環氧樹脂而言,化合物 S 之配合比率對於環氧 樹脂 1 0 0 重量單位為 1 0 ~ 1 0 0 重量單位,又以 3 0 ~ 5 0 重量單位為 佳。就聚矽氧烷凝膠而言,化合物 S 之 比率對於聚矽氧烷凝膠 1 0 0 重量單位為 1 0 ~ 5 0 重量 單位,又以 1 5 ~ 3 0 重量單位為 6 6 6 6

而由環氧樹脂配合聚矽氧烷凝膠及化合物S所形成之環氧樹脂組成物則可配合硬化劑,形成物硬化性組成物。

本發明又以使用胺系硬化劑或酸酐系硬化劑爲佳。胺系硬化劑之例子有,二乙烯三胺、二乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙基胺基丙基胺等脂肪族聚胺,或孟烯二胺、異佛爾酮二胺、N-胺基乙基哌嗪、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷等脂環族聚胺

五、發明説明(31)

,或間二甲苯烯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基碼、間苯二胺等芳香族聚胺,或聚醯胺聚胺、二氨基二醯胺、己二酸二醯肼等。酸酐系硬化劑之例子有,酞酸酐、四氢化酞酸酐、六氢化酞酸酐、甲基四氢化酞酸酐、甲基元氢化酞酸酐、甲基 Nadic酸酐、十二基琥珀酸酐、琥珀酸酐、chlovendic酸酐等一功能性酸酐,或均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇雙(偏苯二甲酸)、甲基環己烯四羧酸酐等二功能性酸酐,或偏苯三酸酐、聚壬二酸酐等合游離羧基酸酐等。

又,一般而言,酸酐系硬化劑係與鹼性之硬化促進劑 併用,這類硬化促進劑之例子如,三十四烷基胺、四甲基 脈,三乙醇胺等脂肪族胺,或哌啶、N,N 1 — 二甲基哌 嗪、三乙烯二胺等脂環族胺,或吡啶、皮考啉、1 ,8 — 二氮雜環〔5 . 4 . 0〕 — 7 — 十一烯等雜環族胺,或苄 基二甲基胺、2 — (二甲基胺基甲基)苯酚、2 , 4 , 6 — 三 (二胺基甲基)苯酚等芳香族胺等。

另外,於上述環氧樹脂組成物中可同目前之環氧樹脂 組成物配合所慣用的補助成分,例如,硬化促進劑、硬化 觸媒、填充劑、難燃劑、偶合劑、稀釋劑、著色劑、雷射 印刷劑等。

本發明之環氧樹脂組成物可爲液狀或粉體狀,又,可以常溫或更高溫度進行硬化。

本發明之有機基聚矽氧烷衍生物因含有有機基聚矽氧烷鏈及含芳香族環鏈或長鏈狀脂肪族鏈兩者。故,能有效

五、發明説明(32)

地作爲使聚矽氧烷凝膠均匀分散於硬化性樹脂中之分散劑使用。即,本發明之有機基聚矽氧烷衍生物的有機基聚矽氧烷鏈對聚矽氧烷凝膠具有親和性,又,含芳香族環鏈或脂肪族鏈對硬化性樹脂具有親和性,因此,將聚矽氧烷凝膠及本發明之有機基聚矽氧烷衍生物攪拌、混合入保持爲液狀的硬化性樹脂中,可得聚矽氧烷凝膠均匀分散之硬化性樹脂組成物。

故,硬化本發明所得之含聚矽氧烷凝膠及有機基聚矽氧烷衍生物的硬化性樹脂組成物,可得到內部應力非常小之硬化物。因此可利用本發明之硬化性樹脂組成物的非常小之內部應力,而適用於,尤其是電氣·電子部品用之密封材料。

又,本發明之硬化性樹脂組成物於常溫下可爲液狀組成物或粉體狀組成物。而製造常溫下爲粉體狀之組成物的方式有,熔融粉體狀硬化性樹脂後,加入聚矽氧烷凝膠及本發明之有機基聚矽氧烷衍生物混合,冷卻固化後將其粉碎,以製得。

因此,本發明之硬化性樹脂組成物同目前的硬化性樹脂組成物能有效地被運用爲粘著劑、塗料、電氣・電子部品絕緣材料、電氣・電子部品密封材料、成型材料等。

<圖面簡單說明>

圖 1 爲 , 以 鋼 環 法 測 量 硬 化 物 之 內 部 應 力 時 試 料 的 平 面 圖 。

五、發明説明(33)

圖2爲,圖1之A-A´剖面圖。

又,圖 1 及圖 2 中的 1 爲樹脂硬化物、 2 爲鋼環、 3 爲應變計接連線。

下面將以實施例詳細說明本發明。

實施例1

(合成分散劑 A)

將苯酚末端矽油 B Y 1 6 - 7 5 2 (分子量=3 1 4 8 ,矽氧烷鍵結數 t = 3 9 、東連・塔林克,聚矽氧烷(股)製)100.0g,雙苯酚 A 二縮水甘油醚 E X A - 8 5 0 C R P (環氧當量171、大日本印器(股)製)78.70g、觸媒的氮化四甲基銨0.03g 放入附有攪拌機之燒瓶內,於油浴上攪拌100℃/5 h + 120℃/4 h + 130℃/1 h,使其進行反應。攪拌結束後,再加入預先將同重量之雙苯酚 A (分子量=228)溶解於雙苯酚 A 二縮水甘油醚 E X A - 8 5 0 C R P 所形成的混合物71.3g,於130℃下攪拌1h。其後,使燒瓶內減壓,再攪拌140℃/1 h + 150℃/1 h,得目的物,以作爲分散劑 A。

結果,分散劑 A 於常溫下爲液狀之油性物質,其粘度(25℃)爲20,000泊。又,其中的雙苯酚 A 二縮水甘油醚及雙苯酚 A 之平均聚合度爲4.9,重量平均分子量爲31,000。另外,以核磁共振所確認的分散劑A爲,具有聚醚構造及一末端或兩末端具有環氧基之物。

五、發明説明(34)

實施例2

(合成分散劑B)

將苯酚末端矽油 B Y 1 6 - 7 5 2 1 0 0 · 0 g、茶骨架型二縮水甘油醚 H P - 4 0 3 2 D (環氧當量=1 4 2、大日本印器 (股)製) 1 9 · 0 g,觸媒的氯化四甲基銨 0 · 0 3 g 放入附有攪拌機之燒瓶中,,於油浴上攪拌 1 0 0 ℃ / 5 h + 1 2 0 ℃ / 4 h + 1 3 0 ℃ / 1 h,使其進行反應。攪拌結束後,再加入預先將同重量之雙苯酚 A 溶解於雙苯酚 A 二縮水甘油醚 H P - 4 0 3 2 D所形成的混合物 8 1 · 0 g,於 1 3 0 ℃下攪拌 1 h。其後,進行燒瓶內減壓,再攪拌 1 4 0 ℃ / 1 h + 1 5 0 ℃ / 1 h,得目的物,以作爲分散劑 B。

結果,分散劑 B 於常溫下爲液狀之油性物質,其粘度(25℃)爲12,000泊。又,其中的雙苯酚 A 二縮水甘油醚及雙苯酚 A 之平均聚合度爲5.6,重量平均分子量爲25,000。另外,以核磁共振所確認的分散劑B 爲,具有聚醚構造及一末端或兩末端具有環氧基之物。

參考例1

(環氧樹脂中聚矽氧烷凝膠之分散法)

以環氧樹脂 1 2 0 . 0 g 爲基料, 再加入上述之分散 劑 A 或 B 4 0 . 0 g 置於高速攪拌機內,於油浴上保持 1 0 0 ℃之情形下高速攪拌約 1 小時。接著,加入含乙烯

五、發明説明(35)

基聚矽氧烷及P t 觸媒所形成之配合物 T S E 3 0 6 2 A (東芝聚矽氧烷(股)製)100.0g,並高速攪拌, 而使分散於樹脂中的聚矽氧烷凝膠化。經連續攪拌約3小時後,因完全凝膠化而調製成聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂。

實施例3

除使用雙苯酚 A 型環氧樹脂 R E - 3 1 0 S (日本化築(股)製)作爲參考例 1 之基料的環氧樹脂外,並以對使用分散劑 A 所調製成之聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂 1 0 0 重量單位而言,硬化劑之甲基六氫化鈦酸酐 H N 5 5 0 0 (日立化成(股)製)爲 3 0 重量單位、硬化促進劑之苄基二甲基胺(B D M A)爲 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表1。

實施例4

使用雙苯酚 F 型環氧樹脂 E P C - 8 3 0 L V P (大日本印器 (股)製)作為參考例 1 之基料環氧樹脂外,並以對使用分散劑 A 所調製成之聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂 1 0 0 重量單位而言,硬化劑之HN 5 5 0 0 為 3 3 重量單位、BDM A 為 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表 1。

實施例5

五、發明説明(36)

使用菜骨架型環氧樹脂 H P - 4 0 3 2 D (大日本印器(股)製)作為參考例 1 之基料環氧樹脂外,並以對使用分散劑 B 所調製成的聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂
1 0 0 重量單位而言, H N 5 5 0 0 為 3 9 重量單位、
B D M A 爲 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。
又,其硬化物特性記載於表 1。

實施例6

使用脂環式環氧樹脂 C Y 1 7 9 (汽巴嘉基(股)製)作爲參考例 1 之基料環氧樹脂外,並以對使用分散劑 B 所調製成的聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂 1 0 0 重量單位而言, H N 5 5 0 0 爲 4 0 重量單位、B D M A 爲 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性配載於表 1。

實施例7

使用三功能性縮水甘油胺 E L M - 1 0 0 (住友化學(股)製)作為基料環氧樹脂外,並以對使用分散劑 B 所調製成的聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂 1 0 0 重量單位而言,H N 5 5 0 0 為 5 2 重量單位、B D M A 為 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表 1。

比較例1

五、發明説明(37)

使用 E P C - 8 3 0 L V P 作為基料環氧樹脂外,並以對使用市售分散劑之聚醚變性聚矽氧烷 T S F 4 4 5 2 (東芝聚矽氧烷 (股)製)所調製成的聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂 1 0 0 重量單位而言, H N 5 5 0 0 為 3 3 重量單位、B D M A 爲 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表1。

比較例2_

使用参考例 1 中,對苯酚末端矽油 B Y 1 6 - 7 5 2 之 1 分子而言,以 2 分子之 E X A - 8 5 0 C R P 進行反應後所調製成的環氧/聚矽氧烷,加成化合物作爲分散劑,嘗試調製以 E P C - 8 3 0 L V P 爲基料環氧樹脂的聚矽氧烷凝膠分散型環氧樹脂,結果爲,於停止攪拌且靜置後發現聚矽氧烷凝膠與樹脂成分緩緩地分離,因此,中止後來的特性評估。

<u>比較例3</u>

嘗試調製參考例1於不使用分散劑之情形下,以 EPC-830LVP作為基料環氧樹脂的聚砂氧烷凝膠 分散型環氧樹脂,結果為,聚矽氧烷凝膠與樹脂成分直接 成為分離狀,因此,中止以後的特性評估。

比較例4

以對環氣樹脂EPC-830LVP100重量單位

五、發明説明(38)

而言, H N 5 5 0 0 爲 1 0 4 重量單位, B D M A 爲 1 重量單位之方式混合, 得環氣樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表 3。

比較例5

以對環氧樹脂 H P - 4 0 3 2 D 1 0 0 重量單位而言, H N 5 5 0 0 為 1 1 8 重量單位, B D M A 為 1 重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表 3。

<u>比較例6</u>

以對使用某骨架型環氣樹脂作爲基料環氧樹脂所形成的市售聚砂氧烷變性樹脂 A - 2 0 N C L (日本油脂(股)製)100重量單位而言,HN5500595重量單位,BDMA爲1重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表3。

<u>比較例7</u>

將含環氧基砂油 F Z 3 7 2 0 (日本尤尼加(股)製)1 4 重量單位及含環氧基聚醚變性砂油 F Z 3 7 3 6 (日本尤尼加(股)製)6 重量單位加入 H P - 4 0 3 2 D 8 0 重量單位中,再混合 H N 5 5 0 0 9 7 重量單位、B D M A 爲 1 重量單位,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表3。

五、發明説明(39)

比較例8

以對使用雙苯酚 F 型環氧樹脂為基料所形成的市售聚矽氧烷變性樹脂 E P C - 4 0 N C L (日本油脂(股)製)100重量單位而言,HN5500爲63重量單位,BDMA爲1重量單位之方式混合,得環氧樹脂配合物。又,其硬化物特性記載於表3。

(評估法)

以100℃/1h+180℃/1h之方式硬化上述 環氧樹脂配合物,成爲硬化物後進行下列各項特性評估。

Tg:以DSC法測定,Tg為耐熱性之指標。

內部應力:以鋼環法測定,即,實際將鋼板埋在樹脂硬化物中,測量當時所產生的應力。又,表中所記載的爲,一70℃時的內部應力值。

* 鋼環法

如圖 1 所示般,將鋼板製的環狀物埋於樹脂硬化物中,並以 1 ℃ / 分之速度將溫度由 1 8 0 ℃降至一 7 0 ℃ 為止。再由預先貼附於環內側之應變計讀取每個溫度由所產生之樹脂收縮應力,產生的環變形量,再以下列式求取任何溫度下的應力值 σ。

五、發明説明(40)

 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{d} \cdot (-\boldsymbol{\varepsilon})$

 $\sigma =$

r

其中的 E: 鋼板之楊氏率

d:環之厚度

r: 環之內半徑

ε: 環之圖周方向的變形量

耐濕性,以壓力鍋試驗(PCT)(121℃,2氣壓、飽和試驗)處理已成型的50mm×50mm×2mm之樹脂硬化物100小時後,測定室溫下10KHz之電容率、電介質損耗角正切及500V之體積電阻率,並以加濕處理後之電壓特性作爲耐濕性的指標。

另外,利用試驗片之壓力鍋試驗前後的重量變化求取吸水率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明説明(41)

•					實	施	例								
			3		4		5		6		7				
聚矽氧烷凝膠		基礎樹脂	RB-310S	120	EPC-830LV	P 120	HP-4032D	120	CY179	120	ELM-100	120			
分散型環氧樹		分散劑	٨	40	٨	40	В	40	В	40	В	40			
脂(重量單位)		聚矽氧烷凝膠	TSE3062	200	TSE3062	200	TSE3062	200	TSE3062	200	TSE3062	200			
特性評估用 #		樹脂	上記樹脂	100	上記樹脂	100	上記樹脂	100	上記樹脂	100	上記樹脂	100			
配合物(硬化劑	HN5500	30	HN5500	33	HN5500	39	HN5500	40	HN5500	52			
重量單位)		硬化促進劑	BDMA	1	BDMA	1	BDMA	1	BDWA	1	BDMA	1			
硬	7g(°C)		150		140	-	160		180		190				
化	-70°Cft	內部應力(kg/mm²)	0.33	_	0. 25		0. 24 0. 77		0.45						
物	PCT100h	電容率(10kHz)	3. 1		3, 3		3. 2		3. 7		未測定				
的	處理後	電介質損耗角正切	0.009		0, 010 0, 008		-	0.015		•					
特		(10KHz)													
性	的特性	體積電阻率 (Ω-cm, 500γ)	5.1×10 ¹⁴		4.8×10 ¹⁴	•	1.2×10 ¹⁵		2.3×10 ¹⁴	•	- "				
i		吸水率(%)	1, 64		1, 72		1.36		4. 83	•					

注) 硬化條件: 100℃/1h+180℃/1h

五、發明説明(42)

丧 2

			比 較 例						
			1		2	3			
聚矽氯	烷凝膠	基礎倒脂	EPC-830LVP 120		EPC-830LVP 120	EPC-830LVP 120			
分散型	環氧樹	分散劑	TSP4452	40	環氣/聚矽氧烷 加成化合物	無			
脂(重	監單位)	聚矽氧烷凝膠	TSE3062	200	TSE3062 200	TSE3062 200			
特性評	P估用·	樹脂	上記樹脂	100	· -	_			
配合物	b (硬化劑	HN5500	30	-	_			
重量	[位)	硬化促進劑	BDMA	1	-	-			
硬	Tg(℃)		140		聚矽氧烷及樹脂 係分離狀故,中	聚矽氧烷及樹脂 係分離狀故,中			
化	-70°C₫5	內部應力(kg/mm²)	0. 24		it.	it.			
物	PCT1001	n 電容率(10kHz)	不能測定						
的	處理後	電介質損耗角正切 (10KHz)	不能測定						
特	的特性		<1×10°						
性		(Ω-cm, 500Y)							
		吸水率(%)	溶出						

注) 硬化條件:100℃/1h+18℃/1h

五、發明説明(43)

表 3

			比 較 例						
			4	5	6	7	8		
特性評估用 樹脂		樹脂	EPC-830LVP 100	HP-4032D 100	A-20NCL 100	環氧組成物*100	EPC-40NCL 100		
配合物(硬化劑	HN5500 104		HN5500 95	HN5500 97	HN5500 63		
重量單位)		硬化促進劑	BDNA 1	BDMA 1	BDMA 1	BDMA 1	BDMA 1		
硬	Tg(°C)		140	160	155	150	135		
化	-70°C€9	內部應力(kg/mm²)	1.39	1.52	1. 26	1.10	0.82		
物	PCT100h 電容率(10kHz)		3. 3	3.4	3. 6	3, 7	不能測定		
的	處理後	電介質損耗角正切 (10KHz)	0.011	0.013	0. 031	0. 038	不能測定		
特性	的特性 體積電阻率 (Ω-cm, 500V)		3.4×10 ¹⁵	2.3×10 ¹⁵	1.3×10 ¹⁵	1.3×10 ¹⁵	5. 2×10°,		
		吸水率(%)	1.02	1. 24	1.49	1.53	洛出		

注) 硬化條件: 100℃/1h+180℃/1h

* 環氧組成物:HP-4032D:80重量部+FZ3720:14部+FZ3736:6部

(F23720:日本尤尼加公司、環氣變性矽油) (F23736:日本尤尼加公司、環氣、聚醚變性矽油)

訂

五、發明説明(44)

實施例8

於不飽和聚酯樹脂(聚光TE-100大日本印器公司製)100重量單位中配合其有機過氧化物系硬化劑(帕米克N、日本油脂公司製)1重量單位、熔融二氧化矽351重量單位、含乙烯基有機矽烷偶合劑(S210,窒素公司製)2.2重量單位及苄基二甲基胺(環氧樹脂用硬化劑)1重量單位,再以60℃加熱所得之配合物1小時後,以100℃加熱1小時,使其硬化。結果,所得硬化物之-50℃的內部應力非常小,爲0.28kg/mm²。

實施例9

於氰酸酯樹脂(Arocy L-10,旭吉巴公司製)100重量單位中配合辛基酸錳(氰酸酯樹脂用硬化劑)0.14重量單位、實施例3之聚砂氧烷凝膠分散型環氧樹脂50重量單位、熔融二氧化矽251重量單位及含環氧基有機矽烷偶合劑(A-187、日本尤尼加公司製)2.2重量單位。接著以100℃加熱此配合物1小時後,再以130℃加熱1小時、180℃加熱3小時,得硬化。結果,其-40℃之內部應力非常小,爲0.4kg/mm²。

實 施 例 1 0

五、發明説明(45)

(合成分散劑 C)

將苯酚末端之矽油 B Y 1 6 - 7 5 2 1 0 0 · 0 g
4 , 4 ~ - 二苯基甲烷二異氰酸酯(M D I) 1 5 · 9 g
放入附有攪拌機之燒瓶內,於油浴上, 6 0 ℃下攪拌 5 小時,使其反應,攪拌結果後,再加入丙二醇(P G)
2 2 · 0 g、M D I 6 2 · 6 g,於 6 0 ℃下攪拌 5 小時,其後,使燒瓶內減壓,再 8 0 ℃下攪拌 1 小時,得目的物,以作爲分散劑 C。

結果,此分散劑 C 於常溫下爲液狀之油性物質,其粘度(25℃) 爲10,000泊。又,其聚合度爲9.2,重量平均分子量爲20,000。另外,以核磁共振所確認的分散劑 C 爲,具有聚尿烷構造及一末端或兩末端具有O H 基之物。

實施例11

(環氧樹脂中矽酮凝膠之分散法)

將基料的環氧樹脂 1 2 0 · 0 g 及上述分散劑 C 4 0 · 0 g 放入附有高速攪拌機之燒瓶內,於油浴上保持 8 0 ℃並高速攪拌約 1 小時後,再加入由含乙烯基聚砂氧烷之 P t 系觸媒所形成的配合物 T S E 3 0 6 2 A (東芝聚砂氧烷(股)製)100.0g,並高速攪拌,而使分散粉樹脂中的聚砂氧烷凝膠化。於連續攪拌約3小時後因完全凝膠化,而調製成聚砂氧烷凝膠分散型環氧樹脂。又,聚砂氧烷凝膠可因分散劑 C 之作用,而均匀分散於環氧

樹脂中。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

第 85111444號 專 利 申 請 案 中 文 申 請 專 利 範 圍 修 正 本

民國89年2月

修正

1 一種有機基聚砂氧烷衍生物,其特微爲分子中具有下列一般式(1)所示之構造,

[前記一般式中,

A 爲 兩 末 端 具 有 含 活 性 氫 之 基 Z , 且 爲 下 記 一 般 式 所 示 有 機 基 矽 氧 烷 化 合 物 之 殘 基 ,

$$Z-Q = \left\{ \begin{array}{c} X & X \\ | & | \\ Si-O \end{array} \right\}_{i-1} \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & | \\ Y \end{array} \right]_{Y} = \left[\begin{array}{c} X \\ | & |$$

(式中,Q爲含有或不含有氫、氮或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環基,Z爲羟基、羧基、巯基、胺基及醯胺基中所選出之含活性氫之基,X及Y各自爲氫、烴基或鹵化烴基,t爲5~90之整數),

B爲具有2個可與活性氫反應之官能基L,且爲下記一般式所示二官能性有機基化合物之殘基,

$$L - R^4 - L$$

(式中,L為環氧基、異氰酸酯基、羧基、酯基、羟基或鹵素,R⁴為2價脂肪族基、芳香族基或雜環)

C為具有2個活性氫含有基Z,且為下記一般式所示二官能性有機基化合物之殘基,

$$Z - R = Z$$

(式中,Z為羥基或胺基,R⁵為2價脂肪族基、芳香族基或雜環)

D爲具有 2個 可 與 活 性 氫 反 應 之 官 能 基 L , 且 爲 下 記 一 般 式 所 示 二 官 能 性 有 機 基 化 合 物 之 殘 基 ,

$$L - R - L$$

(式中,L為環氧基、異氰酸酯基、羧基、酯基、羥基或鹵素,R⁴為2價脂肪族基、芳香族基或雜環)

n爲1~20之整數,

p爲 1 ~ 2 0 之整數〕。

- 2 . 如申請專利範圍第1項之衍生物,其中,一般式(1)中,B與D爲相同內容。
- 3 一種有機基聚矽氧烷衍生物,其特徵爲分子中具有下列一般式(2)所示之構造,

$$\frac{-\left(B-A-B-\left(C-B\right)_{n}-C\right)}{D}$$

[前記一般式中,

A 爲 兩 末 端 具 有 含 活 性 氫 之 基 Z , 且 爲 下 記 一 般 式 所 示 有 機 基 矽 氧 烷 化 合 物 之 殘 基 ,

$$z-Q = \begin{cases} x & x \\ | & | \\ s_i - o \end{cases} = \begin{cases} x & | \\ s_i - Q - z \end{cases}$$

(式中,Q爲含有或不含有氫、氦或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環基,Z爲羥基、羧基、頸基、胺基及醯胺基中所選出之含活性氫之基,X及Y各自爲氫、烴基或鹵化烴基,t爲5~90之整數),

B為下記一般式

(式中,Ar¹爲2價芳香族基,m爲1或2)

所示之二官能性芳香族環氧化合物殘基,

C為下記一般式

 $- O - A r^2 - O -$

(式中, Ar² 爲 2 價 芳 香 族 基,)

所示二價苯酚化合物之殘基,

n爲1~20之整數,

p爲1~20之整數〕。

4. 一種有機基聚矽氧烷衍生物的製造方法,其特徵為於製造分子中具有下列一般式(1)所示構造之有機基聚矽氧烷衍生物的製造方法中,包含將該有機基聚矽氧

烷化合物 A'與二官能性有機基化合物 B'反應之第 1反應步驟,及將此第 1反應步驟所得到之生成物與,該二官能性有機基化合物 D'之混合物反應之第 2步驟所構成;

一般式(1)

[前記一般式中,

A 爲 兩 末 端 具 有 含 活 性 氫 之 基 Z , 且 爲 下 記 一 般 式 所 示 有 機 基 矽 氧 烷 化 合 物 A' 之 殘 基 ,

$$z-Q = \begin{cases} x & x \\ | & | \\ si - Q \end{cases} = \begin{cases} x & | \\ si - Q - Z \end{cases}$$

(式中,Q爲含有或不含有氫、氮或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環基,Z爲羥基、羧基、巯基、胺基及 醯胺基中所選出之含活性氫之基,X及Y各自爲氫、烴基或 鹵化烴基,t爲5~90之整數),

B為具有2個可與活性氫反應之官能基L,且為下記一般式所示二官能性有機基化合物B,之殘基,

(式中,L爲環氣基、異氰酸酯基、羧基、酯基、羥

基或鹵素, R4為2價脂肪族基、芳香族基或雜環)

C為具有2個活性氫含有基Z,且為下記一般式所示二官能性有機基化合物C'之殘基,

$$Z - R^5 - Z$$

(式中,Z為羥基或胺基,R⁵為2價脂肪族基、芳香族基或雜環)

D為具有 2個 可與活性氫反應之官能基 L,且為下記一般式所示二官能性有機基化合物 D'之残基,

L - R 4 - L

(式中,L為環氧基、異氰酸酯基、羧基、酯基、羥基或鹵素,R⁴為2價脂肪族基、芳香族基或雜環)

n爲1~20之整數,

p爲 1 ~ 2 0 之整數〕。

- 5 . 如申請專利範圍第4項之製造方法,其中,一般式(1)中,B與D爲相同內容。

一般式(2),

$$-\left(\begin{array}{c} B-A-B- & (C-B) & -C \end{array}\right)$$

[前記一般式中,

A 爲 兩 末 端 具 有 含 活 性 氫 之 基 Z , 且 爲 下 記 一 般 式 所 示 有 機 基 矽 氧 烷 化 合 物 A'之 殘 基 ,

$$Z-Q = \begin{cases} X & X \\ S & i-Q \\ Y & Y \end{cases}$$

(式中,Q爲含有或不含有氫、氮或硫之2價脂肪族基、芳香族基或雜環基,Z爲羥基、羧基、巯基、胺基及 醯胺基中所選出之含活性氫之基,X及Y各自爲氫、烴基或 鹵化烴基,t爲5~90之整數),

B為下記一般式

(式中,Ar¹爲2價芳香族基,m爲1或2) 所示之二官能性芳香族環氧化合物B'殘基, C爲下記一般式

 $- O - A r^2 - O -$

(式中,Ar²爲2價芳香族基,)

所示二價苯酚化合物 C'之殘基,

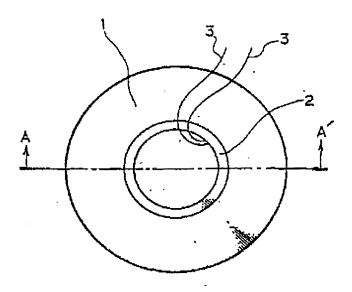
n 爲 1 ~ 2 0 之整數,

p爲1~20之整數〕。

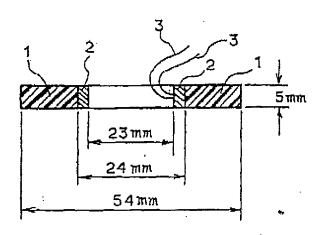
- 7. 一種使聚矽氧烷凝膠分散於硬化性樹脂組成物中的分散劑,其特徵為,由申請專利範圍第1項至3項中任一項之有機基聚矽氧烷衍生物所構成。
- 8 . 一種硬化性樹脂組成物,其特徵爲,含有申請 專利範圍第1項至3項中任一項之有機基聚矽氧烷衍生物及 聚矽氧烷凝膠。
- 9. 一種環氧樹脂組成物,其特徵爲,含有申請專利範圍第1項至3項中任一項之有機基聚砂氧烷衍生物及聚砂氧烷凝膠。

1 / 1

第1圖



第2圖



					³ ₹ •.
		·			•
					*,
			-		
					:
					ų.
					'
					•
					•
					•
•					•
				-	